

## ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

### Литература

1. Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E. Leaching of vanadium and other metals from Athabasca Oil Sands coke and coke ash // *Fuel*. - 1979. - Vol. 58. - No. 8. - pp. 589-594.
2. Navarro R., Guzman J., Saucedo I. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes // *Waste Management*. - 2007. - Vol. 27. - No. 3. - pp. 425-438.
3. Queneau P.B., Hogsett R.F., Beckstead L.W., Barchers D.E. Processing of petroleum coke for recovery of vanadium and nickel // *Hydrometallurgy*. - 1989. - Vol. 22. - No. 1-2. - pp. 3-24.
4. Vitolo S., Seggiani M., Filippi S., Brocchini C. Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes // *Hydrometallurgy*. - 2000. - Vol. 57. - No. 2. - pp. 141-149.
5. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. Деметаллизация тяжёлых нефтяных остатков - основная проблема глубокой переработки нефти // *Башкирский химический журнал*. - 2011. - Т.18. - № 2. - С. 93-98.
6. Магамедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. и др. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // *Нефтехимия*. - 2015. - Т.55. - № 4. - С. 267-290.
7. Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. - 2012. - Т.7. - № 4. - [http://www.ngtp.ru/rub/9/56\\_2012.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf)
8. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. - М.: Наука, 2012. - 222 с.
9. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2015. - 328 с.
10. Яценко И.Г. Тяжёлые ванадиевые нефти России // *Известия Томского политехнического университета*. - 2012. - Т.321. - № 1. - С. 105-111.
11. Пат. 2033449 Россия МПК C22B34/22. Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса. Рюмин А.А. Заявлено 28.05.1992; Опул. 20.04.1995, Бюл. № 24.
12. Пат. 2070940 Россия МПК C22B34/22. Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса. Рюмин А.А., Белонин М.Д., Грибков В.В.; Заявлено 03.07.1991; Опул. 27.12.1996, Бюл. 29.

### ГИДРОДЕСУЛЬФИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ж.Е. Старкова<sup>1,2</sup>, М.А. Морозов<sup>2</sup>, А.С. Акимов<sup>2</sup>, А.В. Восмерилов<sup>2</sup>**

*Научный руководитель к.х.н., с.н.с. Федущак Т.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,  
г. Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия*

Введение новых требований к качеству моторных топлив увеличивает актуальность разработки новых конкурентоспособных отечественных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Одним из факторов, влияющих на гидродесульфурирующую активность катализаторов является наличие в сырье азотсодержащих и ароматических соединений. До недавнего времени интерес исследователей к реакциям гидродеазотирования был небольшим, так как содержание азотсодержащих соединений в природных нефтях относительно невелико. Эта ситуация изменилась в связи вовлечением в переработку более тяжелых нефтей и низкокачественных вторичных газойлей где содержание азотсодержащих соединений значительно возрастает [1-4].

Целью настоящей работы является исследование гидродесульфурирующей активности Co-Mo и Ni-Mo массивных катализаторов в присутствии азотсодержащих и ароматических соединений.

Массивные катализаторы состава Co+MoS<sub>2</sub>=1:7 и Ni+MoS<sub>2</sub>=1:10 готовили в вертикальной вибрационной мельнице в инертной среде при временах механообработки (МО) 8 и 4 часа соответственно. Указанные условия приготовления катализаторов были выбраны исходя из прошлых исследований [5]. Гидродесульфурирующую активность исследовали на установке высокого давления «Autoclave Engineers Bolted Closure» объемом 100 см<sup>3</sup>. В качестве модельного сырья использовали смесь дибензтиофена (ДБТ) (500 ppm в пересчете на серу), карбазола (КР) (50 ppm в пересчете на азот), фенантрена (ФН) (500 ppm) растворенных в 80 мл гексадекана. Условия испытаний: температура 340°C, давление водорода 3,5 МПа, скорость перемешивания 600 об/мин. Остаточное содержание серы определяли на анализаторе серы «Спектроскан-S». Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «DFS». Электронные микрофотографии получали на просвечивающем электронном микроскопе «JEM 2010». Рентгеноструктурный анализ (РКА) каталитических систем выполняли на приборе «D8 Discover».

Из данных просвечивающей электронной микроскопии (рис.1.) было установлено, что частицы MoS<sub>2</sub> визуализируются виде пачечных структур, составленных из контрастных темных слоев расположенных параллельно друг другу. Слои также характеризуются дефектами структуры. Частицы промотора Ni или Co на электронных микроснимках не визуализируются.

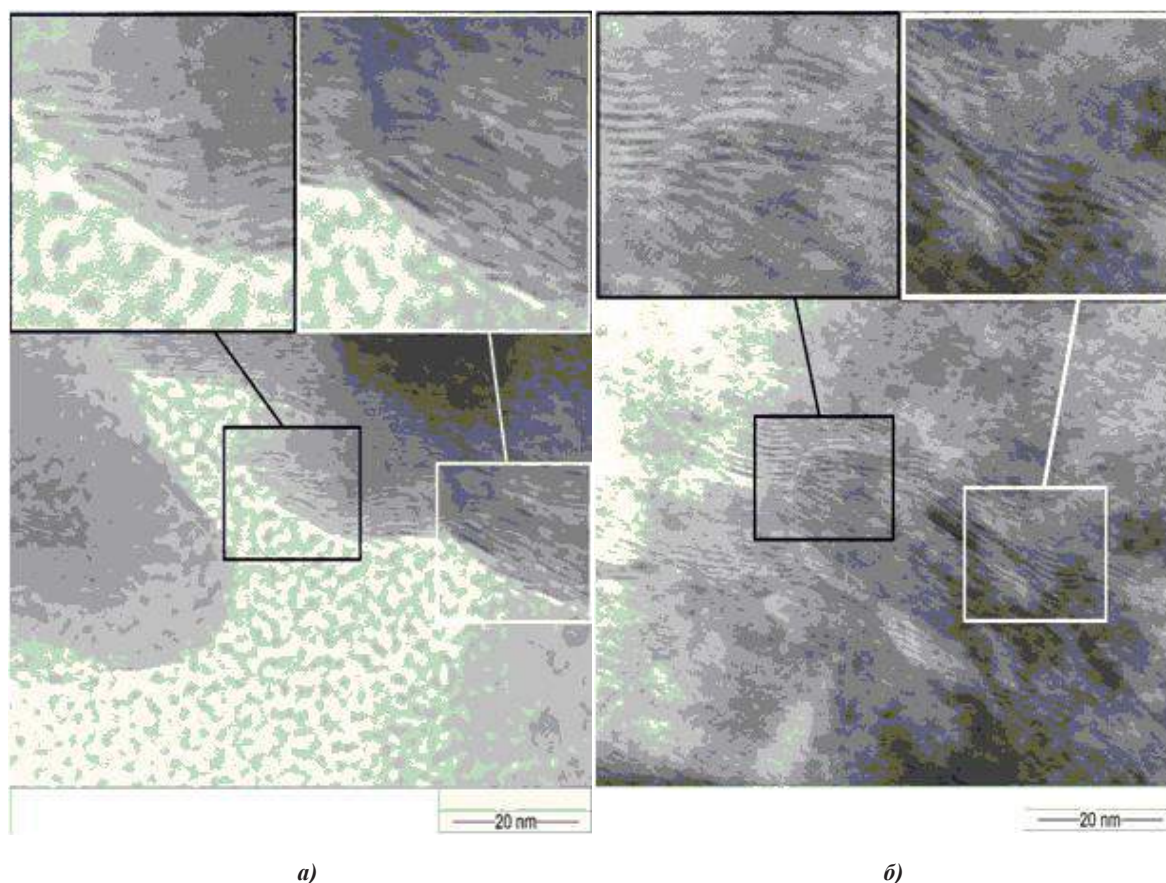


Рис.1. Электронные микрофотографии катализаторов; а –  $\text{Co}+\text{MoS}_2=1:7$ ,  $\text{MO}=8\text{ч}$ ; б –  $\text{Ni}+\text{MoS}_2=1:10$ ,  $\text{MO}=4\text{ч}$

На рис.2. представлены рентгеновские дифрактограммы катализаторов. В обоих катализаторах в отличие от результатов электронной микроскопии отчетливо зафиксированы фазы промоторов Co и Ni. Также

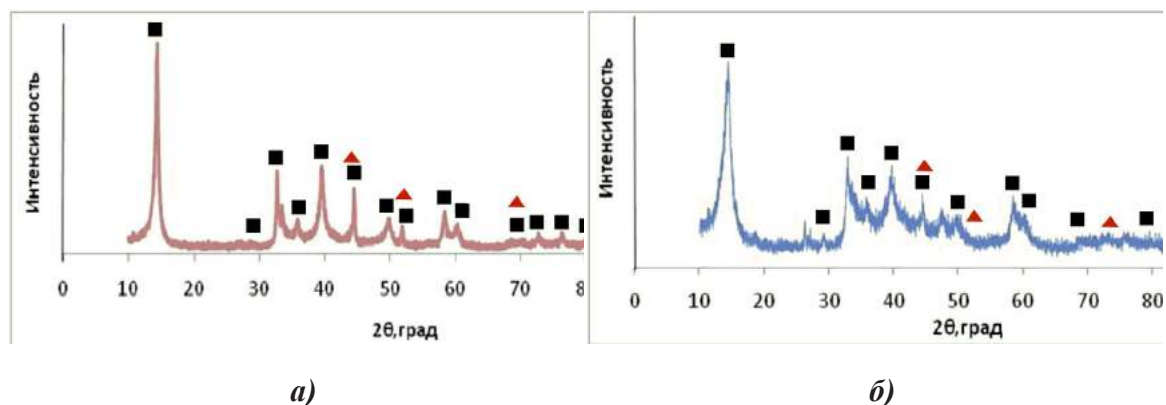


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы катализаторов: а)  $\text{Ni}:\text{MoS}_2=1:10$ ;  $\text{MO}=4\text{ч}$  б)  $\text{Co}:\text{MoS}_2=1:7$   $\text{MO}=8\text{ч}$ ; Черные квадраты – рефлексы  $\text{MoS}_2$ ; красные треугольники – рефлексы Co и Ni соответственно.

на дифрактограммах обнаружена фаза  $\text{MoS}_2$ , которая по структуре представляет собой гексагональную ячейку со структурным политипом  $2\text{H}-\text{MoS}_2$ . Иных фаз сульфидов в рамках чувствительности метода обнаружено не было.

В табл.1 представлены данные по гидродесульфурующей активности катализаторов в присутствии азотистых и ароматических соединений. В отсутствии азотистых и ароматических соединений гидродесульфурующая способность выше на Ni-содержащем катализаторе в 1,5 раза выше чем на Co-содержащем катализаторе. Более высокая активность вероятно связана с тем, катализатор промотированный Ni обладает более высокой гидрирующей функцией. Введение в смесь ФН не оказывает влияния на гидродесульфурующую активность Ni-содержащего катализатора, но приводит к увеличению активности Co-содержащего образца. Добавление

в смесь КР одинаково снижает гидродесульфурную способность обоих катализаторов, это согласуется с литературными данными [3-4]. Введение смеси одновременно ФН и КР не приводит к изменению активности. Ароматическое соединение практически полностью «нейтрализует» ингибирующий эффект азотистого соединения.

**Таблица 1**

**Активность катализаторов в гидродесульфировании ДБТ в присутствии азотистых и ароматических соединений**

| Катализаторы                     | Остаточное содержание серы в модельные смеси, ppm |        |        |           |
|----------------------------------|---|--------|--------|-----------|
|                                  | ДБТ   | ДБТ+ФН | ДБТ+КР | ДБТ+ФН+КР |
| Co+MoS <sub>2</sub> =1:7, MO-8ч  | 25  | 16     | 133    | 24        |
| Ni+MoS <sub>2</sub> =1:10, MO-4ч | 16  | 16     | 136    | 16        |

Таким образом, получены предварительные данные об активности массивных сульфидных катализаторов в присутствии азотсодержащих и ароматических соединений. Было показано, что введение азотистого соединения отрицательно отражается в гидродесульфурной способности катализаторов.

### Литература

1. Liu Z., Zheng Y., Wang W., Zhang Q., Jia L. Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamic model // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V.329. – P. 209-220
2. Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I. Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds // *Adv Catalysis*. – 1998. – V.42. – P.345–471.
3. Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes. // *Appl. Catal. Gen.* – 2002. – V.231. – №1. – P.253–261.
4. Никульшин П.А., Можаяев А.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Ляшенко А.И., Пимерзин А.А. Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисульфидов со структурой Андерсона  $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]_n$  (X = Co, Ni, Mn, Zn) и  $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_{12}]_n$ , на их каталитические свойства. // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53. – № 5. – с. 660–672.
5. Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восмерилов А.В., Журавков С.П., Щеголева Н.Н. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций // *Известия Томского Политехнического университета*. – 2015. – №4. – С.91-98.

## ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА СВОЙСТВА Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРА НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

**А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов**

**Научный руководитель: д.х.н., профессор А.В. Восмерилов**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти  
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия**

Процессы химической переработки природного и попутного нефтяного газов позволяют снизить количество сжигаемых углеводородных газов в факельных установках и соответственно уменьшить вредные выбросы углекислого газа в атмосферу. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных переходными металлами. Известно, что катализаторы нефтепереработки могут содержать в своем составе 3-20% мас. цеолита, равномерно распределенного в каталитической системе. В качестве матрицы (связующего вещества) катализатора используют, например, аморфный силикат, гидрагиллит, оксиды и гидроксиды алюминия, псевдобемит. Пористая структура матрицы может способствовать максимальному проявлению каталитических свойств цеолитсодержащих катализаторов или, напротив, оказывать диффузионное торможение, приводящее к снижению его активности и селективности [1].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния количества связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства Mo-содержащего цеолитного катализатора в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Катализатор 4.0% Mo/ZSM-5 готовили методом механического смешения высококремнеземного цеолита с мольным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3=40$  и наноразмерного порошка Mo в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч, после чего приготовленную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 4 ч. Полученный Mo/ZSM-5 катализатор смешивали со связующим веществом, в качестве которого использовался псевдобемит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (Россия). Псевдобемит имел следующие характеристики: удельная поверхность – 241 м<sup>2</sup>/г, содержание Na<sub>2</sub>O – 0.05%, ППП (потери при прокаливании) – 30.21%, размеры кристаллов – 40-50 нм. Катализатор 4.0% Mo/ZSM-5 тщательно перемешивали с псевдобемитом и добавляли водный раствор азотной кислоты из расчета 0.2-0.5 г на 10 г цеолита. Полученную пластическую массу пропускали через фильеру диаметром 2 мм экструдера. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем при 100 °С (8 ч) и прокаливали при 550 °С (8 ч). Готовый катализатор имел форму гранул диаметром 2 мм и длиной 4 мм. Содержание связующего вещества в катализаторе